



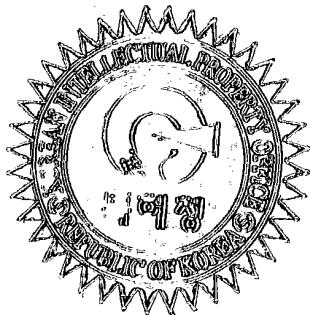
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0035988
Application Number

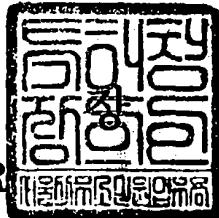
출 원 년 월 일 : 2002년 06월 26일
Date of Application JUN 26, 2002

출 원 인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 06 월 10 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.06.26
【발명의 명칭】	고반사율 미세 패턴의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Preparation Method For High Reflective Micropattern
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노창호
【성명의 영문표기】	N0, Chang Ho
【주민등록번호】	640308-1161811
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 현대아파트 730-1502
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황순택
【성명의 영문표기】	HWANG, Soon Taik
【주민등록번호】	610616-1017718
【우편번호】	463-765
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌 삼환아파트 508동 101호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 변영훈
 【성명의 영문표기】 BYUN, Young Hun
 【주민등록번호】 660923-1056411
 【우편번호】 305-728
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 110-203
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤병기
 【성명의 영문표기】 YUN, Byong Ki
 【주민등록번호】 750125-1408918
 【우편번호】 305-728
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111-1106
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김진영
 【성명의 영문표기】 KIM, Jin Young
 【주민등록번호】 760506-1162516
 【우편번호】 441-081
 【주소】 경기도 수원시 권선구 매산로1가 16-14
 【국적】 KR
 【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 김학
제 (인) 대리인 문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	4 면	4,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	33,000 원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 고반사율 미세 패턴의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기금 속 촉체를 광반응 또는 열에너지에 의해 원하는 패턴으로 형성한 다음, 이를 결정성장용 핵 (nuclei)으로 사용하여 도금에 의해 결정을 성장시켜 고반사율의 반사막 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이며, 본 발명은 화학기상 증착법, 스퍼터링 방법과 같은 기존의 물리적 증착 방법이 아닌 간단한 코팅 방법을 사용하여 유기금속 화합물 박막을 형성한 후, 감광성 수지를 사용하지 아니하고 노광시킨 후, 현상하고, 환원제로 처리한 후, 도금하여 빠른 시간 내에 효율적으로 고반사율의 금속 산화물 패턴을 얻는 방법을 제공할 수 있다.

【대표도】

도 3

【색인어】

유기금속 촉체(Organometallic complex), 무전해 도금, 전해 도금, 반사막 패턴, 결정성장, 고반사율

【명세서】

【발명의 명칭】

고반사율 미세 패턴의 제조방법{Preparation Method For High Reflective Micropattern}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 의한 반사형 및 반투과형 액정 표시 소자의 일예를 나타내는 도면;

도 2는 기존의 방법에 의한 반사막 패턴 형성 과정의 일예를 나타내는 도면; 및

도 3은 본 발명에 의한 반사막 패턴 형성 과정의 일예를 나타내는 도면이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 고반사율 미세 패턴의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기금 속 착체를 광반응 또는 열에너지에 의해 원하는 패턴으로 형성한 다음, 이를 결정성장용 핵 (nuclei)으로 사용하여 도금 방식에 의해 보다 빠르고 효율적으로 고반사율의 반사 막 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<5> 최근 휴대폰, 노트북 등 이동 통신용 단말기의 급속한 보급에 따라 전력 소모 및 배터리 소모를 표시하는 소자가 요구되고 있다. 기존의 투과형 표시소자는 화소를 인식

하기 위하여 배면 광원(back light)을 요구하므로 전력 소모가 많으나, 자연광을 활용하는 표시 소자로서 반사형 및 반투과형 표시 소자는 배터리 소비 전력이 적고, 경량이라는 점에서 주목 받고 있다.(일본 월간디스플레이 2002년 1월호, pp 1~5) 도 1a 및 도 1b는 이들 표시소자의 작동 원리를 나타내는 도면이다. 이러한 자연광을 활용하는 표시 소자는 밝은 자연광만으로도 화소 인식이 가능한 반사형 및 어두운 분위기에서 배면 광원을 사용할 수 있는 반투과형의 액정표시소자가 이용되고 있다. 그러나, 현재의 반사형 및 반투과형 액정 표시 소자의 경우 아직 충분히 밝지 못하며, 색상 표현이 자연스럽지 못하다는 문제점을 안고 있다. 보다 밝은 반사막을 얻기 위해서는 현재의 반사형 및 반투과형 표시 소자에서 반사막으로 사용되고 있는 Al계 화합물을 대신 Ag계 화합물을 사용하면 10% 이상 밝기가 증가함이 알려져 있다. (Optical materials, Joseph H. Simmons 저(著), Academic Press, 2000)

<6> 그러나, Ag계 화합물은 일반적으로 하부 기재(substrate)와의 접착력이 좋지 않아 후속 처리 공정시 박리되기 쉽고, 후속 공정인 포토레지스트를 이용한 패턴 형성 공정시의 엣칭 공정 등에 대한 연구가 부족하다는 문제점이 있다.

<7> 반사형 표시 소자의 반사판을 제조하는 방법 중 금속 패턴의 형성방법으로는 Al 또는 Ag 등의 금속유기물을 화학기상 증착법, 플라즈마 증착법 또는 전기 도금법 등에 의해 박막으로 형성하거나, 금속을 스퍼터링 방법으로 박막으로 형성한 후, 그 위에 감광성 수지를 스펀 코팅 방법으로 도포하고, 광리소그라피 방법으로 패턴을 형성한 다음, 별도의 식각(etching)공정을 통해 감광성 수지를 제거하는 방법이 있다.

<8> 도 2는 기존의 방법에 의한 반사막 패턴 형성 과정의 일례를 나타내는 도면인데, 금속을 스퍼터링 방법으로 박막으로 형성한 후, 그 위에 감광성 수지를 도포하고, 마스

크를 통하여 UV 광원에 노출시킨 다음, 후열처리(baking)하고, 현상하여 패턴을 형성한 다음, 식각(etching)공정 및 스트리핑 공정을 거쳐 원하는 금속 패턴을 형성한다.

<9> 이러한 종래의 방법은 모두 고온, 고진공 장치를 필요로 하고, 감광성 수지를 사용하여 패턴을 형성하는 공정 및 감광성 수지를 제거하는 식각공정을 필수적으로 수반한다. 이러한 공정들은 일반적으로 여러개의 보다 작은 공정들로 이루어져 있어, 제조 비용이 상승한다는 단점이 있다.

<10> 전형적으로 각 단계는 기판의 표면 위에 감광성 수지를 도포하는 공정을 적용한 후, 자외선 또는 X-선을 조사(照射)함으로써 선택영역의 성질을 변화시키고, 노광 또는 비노광된 포토레지스트 부분을 제거하여 화학적으로 처리하는 공정으로 이루어지며, 위 과정을 여러번 되풀이하여 최종적인 패턴을 형성하는데 있어서 분해능(resolution)의 저하가 단점으로 지적되고 있는 실정이다.

<11> 반사막 재료로는 Al, Ag 와 같이 전도도 및 반사율이 우수한 금속 재료가 주로 이용된다. Al이 값이 저렴하고, 공정 특성이 좋아 주로 이용되고 있으나, 최근 Al보다 가시광선 전체 영역에서의 반사율이 10% 정도 우수한 Ag계 화합물이 고희도의 반사막 재료로서 주목받고 있다.

<12> 한편, 광반응을 이용하지 않는 금속 패턴 형성방법들도 제안되어 왔다. 예를 들면, 일본특허공개 제 62-263973호에는 유기금속 화합물 박막층에 전자빔을 조사하여 금속 패턴을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 미국특허 제 5,064,685호에는 기판에 금속 유기물 잉크를 도포한 후 레이저로 가열하여 열분해시켜 금속패턴을 얻는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 후자의 방법은 기판이 고온에 노출된다는 문제점과, 금속 이외 물질의 증착(deposition)에는 사용될 수 없다는 한계가 있다.

<13> 한편, 미국특허 제 5,534,312호에는 광에 민감한 유기화합물을 금속에 배위결합시켜 합성한 유기금속 화합물을 기판 위에 코팅한 후, 감광성 수지를 도포하는 공정을 거치지 아니하고, 곧바로 광을 조사하여 패턴을 얻는 방법이 개시되어 있다.

<14> 동 특허에서 금속과의 배위결합에 참여하는 유기배위자(ligands)는 아세틸아세토네이트(acetylacetones), 디알킬디치오카바메이트(dialkyldithiocarbamates), 카르복실레이트(carboxylates), 피리딘류(pyridines), 아민류(amines), 디아민류(diamines), 아르신류(arsines), 디아르신류(diarsines), 포스핀류(phosphines), 디포스핀류(diphosphines), 아렌류(arenes), 알콕시 리간드(alkoxy ligands), 알킬 리간드(alkyl ligands) 및 아릴 리간드(aryl ligands)로 이루어진 군에서 선택한다. 또한, 광화학 반응의 산물이 스스로 열분해되는 현상을 포함하여, 원하는 광화학적 특성을 향상시키기 위하여, 옥살레토(oxalato), 할로겐(halogens), 수소(hydrogen), 히드록시(hydroxy), 시아노(cyano), 카르보닐(carbonyl), 니트로(nitro), 니트레이트(nitrate), 니트로실(nitrosyl : NO⁻), 에틸렌(ethylene), 아세틸렌(acetylene), 치오시아네이토((thiocyanato : NCS⁻), 이소치오시아네이토(isothiocyanato : SCN⁻), 물(aquo), 아지드류(azides), 카보네이토(carbonato), 아민(amine) 및 치오카르보닐(thiocarbonyl)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리간드를 단독으로 또는 상기 리간드와 함께 사용한다.

<15> 동 특허에 따르면, 그와 같이 합성된 유기금속 화합물을 기판 위에 도포한 후 패턴이 형성된 마스크에 광을 통과시키면, 광이 유기금속 화합물의 반응을 일으켜 금속에 배위된 유기 배위자들이 분해되어 떨어져 나가고, 남아 있는 금속들은 주위의 금속 원자들

과 결합하여 패턴을 형성하거나, 대기중의 산소와 반응하여 금속 산화막 패턴을 형성한다.

<16> 그러나, 상기 방법은 배위자의 대부분이 광반응에 의하여 탈리되므로 배위자 오염(ligand contamination)의 문제점이 생기며, 형성된 금속 산화막 패턴의 전기전도도를 향상시키기 위하여 수소/질소 혼합가스를 흘려주면서 200°C 이상의 고온에서 30분 내지 수 시간 동안 환원반응 및 표면 열처리 공정을 거쳐야 하는 문제점이 생긴다. 또한, 이 방법에 사용된 배위자는 입체적 장애가 비교적 크므로 광조사에 의해 분해시 빈 공간이 크게 생기기 때문에 금속막 두께의 수축율(shrinkage)이 75~90%에 이르러 금속막의 균열(cracking)과 잔금(crazing)이 발생하는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 미세 패턴을 형성한 후, 이를 결정성장용 핵(nuclei)으로 사용하여 도금 방식에 의하여 보다 빠르고 효율적으로 고반사율의 반사막 패턴을 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

<18> 즉, 본 발명은 유기 금속 화합물을 광반응에 의하거나 열에너지에 의하여 미세 패턴으로 형성한 후, 이를 결정성장용 핵(nuclei)으로 사용하여 전해 도금 또는 무전해 도금에 의해 결정을 성장시켜 고반사율의 반사막 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<20> 본 발명에서 미세패턴을 형성하기 위해 특징적으로 사용되는 유기금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

<21> 【화학식 1】

$M_mL_nX_p$

<22> 상기 식에서, M은 전이금속, 란탄족 또는 전형원소 금속이며, L은 배위자이고, X는 1~3가의 음이온이며, m은 1~10의 정수로서 m이 2 이상인 경우 각각의 M은 서로 다를 수 있고, n은 0~60의 정수로서 n이 2 이상인 경우 각각의 L은 서로 다를 수 있으며, 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있으며, p는 0~60의 정수로서 p가 2 이상인 경우 각각의 X는 서로 다를 수 있고, 이때 n과 p는 동시에 0이 되지는 않는다.

<23> 상기 유기금속 화합물 중 리간드의 수는 금속의 종류와 그 산화수에 따라 변화하며 금속 1개당 0~6개까지 결합하는 것이 가능하다. 또한 상기 음이온의 수 역시 금속 1개당 0~6개까지 결합하는 것이 가능하다.

<24> 상기 유기금속 화합물을 구성하는 금속 M은 바람직하게는 Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd으로 이루어진 군으로부터 선택되는 9~12족의 후(後)전이금속이거나 Al과 같은 전형원소 금속이다.

<25> L은 금속에 결합된 배위자로서, N, P, As, O, S, Se, Te와 같은 주계원소의 원자를 가진 유기화합물이며, 바람직하게는 탄소수 20개 이하의 유기화합물이다. 구체적인 예로는 아세틸아세토네이트(acetylacetones), 아세테이트(acetates), β -케토이미네이트(β -ketoiminate), β -디이미네이트(β -di iminate), β -케토에스테르(β -ketoester), 디알킬디치오카바메이트(dialkyldithiocarbamates), 카르복실레이트(carboxylates), 옥살레토(oxalato), 할로겐(halogens), 수소(hydrogen), 히드록시(hydroxy), 시아노(cyano), 니트로(nitro), 니트레이트(nitrate), 니트로실(nitrosyl : NO⁻), 아지드류(azides), 치오시아네이트((thiocyanato : NCS⁻), 이소치오시아네이트(isothiocyanato : SCN⁻), 알콕시 리간드(alkoxy ligands) 또는 그 유도체 등과 같은 음이온성 배위자; 또는 피리딘류(pyridines), 아민류(amines), 디아민류(diamines), 아르신류(arsines), 디아르신류(diarsines), 포스핀류(phosphines), 디포스핀류(diphosphines), 아렌류(arenes), 카르보닐(carbonyl), 이미다졸일리덴(imidazolylidene), 에틸렌(ethylene), 아세틸렌(acetylene), 물(aquo), 치오카르보닐(thiocarbonyl), 치오에테르(thioether) 또는 이들의 유도체 등과 같은 중성 배위자이다.

<26> X는 음이온으로서, 금속화합물이 전체적으로 중성이 되도록 하는 역할을 하며, 금속원자에 배위될 수도 있고 배위되지 아니할 수도 있다. 구체적인 예로는 할로겐(halogens), 히드록시(hydroxy), 시아노(cyano : CN⁻), 니트로(nitro : NO₂⁻), 니트레이트(nitrate : NO₃⁻), 니트로실(nitrosyl : NO⁻), 아지드(N₃⁻), 치오시아네이트(thiocyanate : SCN⁻), 이소치오시아네이트(isothiocyanate : SCN⁻), 테트라알킬보레이트(BR₄⁻, R = Me, Et, Ph), 테트라할로보레이트(BX₄⁻, X = F, Br), 헥사플루오로포스페이트

트(PF_6^-), 트리플레이트(CF_3SO_3^-), 토실레이트(Ts^-), 술페이트(SO_4^{2-}) 또는 카보네이트(CO_3^{2-}) 등을 들 수 있다.

<27> 본 발명에서 금속 패턴의 형성에 이용되는 기판의 재질은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 실리콘 또는 유리와 같은 무기물로 이루어진 기판, 플라스틱과 같은 유기물로 이루어진 기판 또는 무기물과 유기물의 복합체로 이루어진 기판 등을 사용할 수 있다.

<28> 본 발명에서는 유기금속 화합물을 적당한 유기용매에 녹여서 이를 기판에 코팅하여 유기금속 화합물 박막을 형성한다. 그 코팅 방법으로는 스픬 코팅(spin coating), 롤 코팅(roll coating), 딥 코팅(deep coating), 분무 코팅(spray coating) 또는 흐름 코팅(flow coating) 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직한 도포방법은 스픬 코팅(spin coating)이다. 이 밖에 스크린 인쇄(screen printing)방법, 열증착(Thermal evaporation) 방법, 잉크젯 프린팅(Ink jet printing) 방법, 몰딩(Molding) 기술을 응용한 소프트 리소그라피(soft lithography) 방법을 적용할 수 있다. 특히, 잉크젯 프린팅(Ink jet printing) 방법, 소프트 리소그라피(soft lithography) 방법은 별도의 마스크 패턴을 이용한 노광 공정 및 현상 공정없이 패턴 형성이 가능하다는 특징이 있다. 이경우, 용액 상태에서 패턴 형성후 열분해 반응에 의해 금속패턴을 얻을 수 있다

<29> 즉, 유기금속 화합물을 기판에 코팅하는 방법은 크게 광반응에 의하는 방법과 열에너지 이용하는 방법이 있다. 그 각각을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<30> 상기 유기 금속 화합물을 광반응에 의하여 미세 패턴으로 형성하는 단계는 (a) 유기금속 화합물을 기판 위에 코팅하여 박막을 형성하는 단계; (b) 마스크를 통하여 광에 노출시켜 노광 부위의 상기 유기금속 화합물을 분해시켜 노광부와 비노광부의 용해도 차 이를 유발시킨 후, 현상하여 상기 비노광부의 유기금속 화합물 박막을 제거하는 단계; 및 (c) 상기 노광부를 환원 또는 산화 처리하여 금속 패턴으로 형성하거나 금속산화물 패턴으로 형성하는 단계를 거치므로써 보다 빠르고 효율적으로 금속 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.

<31> 한편, 상기 유기 금속 화합물을 열에너지에 의하여 미세 패턴으로 형성하는 방법은 상기 유기 금속 화합물을 용매에 녹인 후, 1)マイ크로컨택트 프린팅, 마이크로몰딩 인 케필러리(microcontact printing, micromolding in capillaries (MIMIC) 등과 같은 소프트 리소그라피(soft lithography)를 사용하거나, 2) 잉크젯(Ink Jet)방식 등과 같은 직 접 인쇄 방식을 사용하여 미세 패턴으로 형성한 다음, 가열하여 유기 금속 화합물을 분 해시켜 미세 패턴으로 형성하는 단계를 거치므로써 보다 빠르고 효율적으로 금속 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.

<32> 사용되는 유기용매의 종류는 특별히 제한된 것은 아니나, 아세토니트릴(acetonitrile), 프로피오니트릴(propionitrile), 펜탄니트릴(pentanenitrile), 헥산니트릴(hexanenitrile), 헵탄니트릴/heptanenitrile), 이소부틸니트릴(isobutynitrile) 등의 니트릴계 용매; 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 도데칸(dodecane) 등의 지방족계 탄화수소 용매; 앤이졸(anisole), 메스틸렌(mesitylene), 크실렌(xylene) 등의 방향족계 탄화수소 용매; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤 등의 케톤계 용

매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 디이소부틸에테르(diisobutyl ether), 이소프로필에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매; 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트(propylene glycol methylether acetate) 등의 아세테이트계 용매; 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol), 헥실 알코올(hexyl alcohol), 옥틸 알코올(octyl alcohol) 등의 알코올계 용매; 무기용매 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

<33> 상기와 같은 방법으로 형성된 유기금속 화합물의 박막을 포토마스크를 이용하여 노광하여 유기금속 화합물을 분해시켜 노광부와 비노광부의 용해도 차이를 유발시킨다. 즉, 노광된 부위의 화합물은 원래의 화합물과는 다른 화합물로 변하는데 전자기적 조사(electromagnetic radiation)에 의하여 금속원자에 결합되어 있는 배위자가 떨어져 나가게 되면, 금속 화합물이 더욱 불안정하게 되어 분해가 가속화되어 금속으로, 또는 분위기에 따라서 금속산화물로 변화한다. 유기금속 화합물의 광에 의한 분해 기전(photochemical reaction mechanism)은 금속과 배위자에 따라서 다르겠지만, 일반적으로 다음과 같은 4가지, 즉 금속에서 배위자로 전하전달(metal to ligand charge transfer), 배위자에서 금속으로 전하전달(ligand to metal charge transfer), 디 오비탈-디 오비탈 흥분상태(d-d excitation state) 및 분자간 전하전달(intramolecular charge transfer)의 작용에 의하여 먼저 금속과 배위자 간의 결합이 불안정해지고 이 결합이 끊어지면서 분해가 일어난다고 생각된다. 이러한 전자기적 조사에 사용되는 광원은 특별히 제한되지 아니지만, 자외선(UV)광이 바람직하다.

<34> 본 발명에서 중요한 점은 유기금속 화합물이 광에 의하여 완전히 분해되어 거의 순수한 금속이나 금속산화물이 될 때까지 노광을 하는 것이 아니라 현상시에

노광된 부분이 용매에 녹아 나가지 않을 정도로만 노광함으로써 노광 시간을 최소한으로 줄일 수 있어 생산성을 증가시킬 수 있다는 점이다.

<35> 상기 노광 공정 후 비노광 부위는 유기금속 화합물을 기판에 코팅할 때 사용했던 용매 또는 다른 용매를 사용하여 녹여낼 수 있으며 노광 부위는 녹지 않고 남게 되어 패턴을 얻을 수 있다. 현상용매는 위에서 언급한 여러 가지 코팅 용매를 사용하거나, 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH)와 같은 반도체 공정에서 사용되는 무기용매를 사용할 수 있으며, 서로 다른 용매를 번갈아 사용하는 것도 가능하다.

<36> 상기 노광 및 현상공정은 상황에 따라 전공 분위기, 또는 공기, 산소, 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스 분위기에서 상온 또는 유기금속 화합물의 열분해가 일어나지 않는 범위의 온도에서 행한다.

<37> 현상 후에 확보된 패턴의 조성을 화학반응에 의하여 원하는 금속 또는 금속산화물로 변환할 수 있다. 이때 보다 순수한 금속을 얻기 위해서는 환원반응을 진행시키며, 금속산화물을 얻기 위해서는 산화 반응을 진행시킨다.

<38> 환원제로는 유기 또는 무기 환원제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 유기 환원제로서 히드라진(hydrazine)류; 실란(silane)류; 아민(amine)류 또는 그 유도체 등을 사용하며, 무기 환원제로서 NaBH_4 , LiAlH_4 등과 같은 금속 하이드라이드(metal hydride)를 사용한다. 이들 유기, 무기 환원제는 용매에 녹여 사용하거나 그 자체로 사용하거나 기상 또는 액상반응의 형태로 기질과의 반응을 행할 수 있다. 이 밖에 수소 기체 분위기하에서 고온가열하여 보다 순수한 금속 화합물을 얻을 수도 있다.

<39> 산화제로는 유기 또는 무기 산화제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 상기와 같은 환원 반응이 완료된 후 형성된 패턴을 추가적으로 100~600°C의 온도 범위에서 열처리 (annealing)하여 금속 패턴의 기판과의 접착성을 증가시킬 수 있으며, 특히 기판이 플라스틱인 경우에 종래의 방법에 의하면 기판이 열에 의해 변성이 일어나기 때문에 열처리가 불가능한 반면, 본 발명에서는 이미 순수한 금속 패턴을 얻을 수 있기 때문에 열처리 온도가 기판의 성질이 변하지 않는 온도범위에서도 열처리가 가능하다는 장점을 갖는다

<40> 보다 구체적으로 본 발명에 의하여 은(Ag) 패턴을 얻는 방법을 설명하면 다음과 같다. 은(Ag)의 염을 알킬아민 등의 유기 배위자와 반응시켜 용해도가 높은 유기은 화합물을 만든 후, 니트릴계 또는 알코올계 등의 용매에 녹여 기판 위에 스판코팅한다. 이 경우 하부 기재(substrate)가 고분자 절연막인 경우에는 접착력 증가를 위해 예를 들어, 크롬산과 같은 산으로 전(前)처리할 수 있다. 이를 마스크를 통하여 광에 노출시키면 광환원 반응에 의해 노광 부위의 대부분의 유기 배위자가 탈리하는 것을 적외선 분광법(IR spectra)으로 확인할 수 있다. 이를 현상하면 노광 부위는 패턴을 형성하여 기판 위에 남게 된다. 여기에 유기 환원제로 환원시키면 수십 초 안에 반응이 완결되며, 광반응만으로 얻은 패턴과 비교하여, 훨씬 순수한 은의 패턴을 얻을 수 있다. 이와 같은 금속 패턴은 결정화도나 밀도가 낮아 전기 전도도나 광반사도가 낮으므로 무전해 도금 또는 전해 도금 공정에 의해 상기 금속 패턴을 결정성장 핵으로 하여 결정성장시켜 보다 치밀한 조직의 금속 패턴을 얻을 수 있다.

<41> 본 발명의 상기 무전해 도금 공정에 사용되는 무전해 도금 화합물은 1)금속염, 2)환원제, 3)착화제, 4) pH 조절제, 5) pH 완충제 및 6)개량제로 구성되어 있다.

<42> 이를 보다 구체적으로 설명하면

<43> 1) 금속염은 금속 이온을 공급하는 역할을 하며, 염산염, 질산염, 청산염 등이 그 예이다. 본 발명에 적합한 고반사율의 반사판 제조를 위해서는 Cu, Ag, Al계 금속염이 적합하며, 바람직하게는 Ag계 금속염이 사용된다.

<44> 2) 환원제는 금속 이온을 환원하는 역할을 하며, NaBH₄, KBH₄, NaH₂PO₂, 히드라진(hydrazine), 포르말린, 포도당 등의 다당류 화합물 등이 그 예이다.

<45> 3) 치화제는 알칼리성 용액에서 수산화물이 침전하는 것을 방지하고 유리 금속(free metal) 이온 농도를 조절하여, 금속염의 분해 방지 및 도금 속도를 조절하는 역할을 하며, 암모니아 용액, 초산, 구아닌산, 유기아민 화합물 등이 그 예이다.

<46> 4) pH 조절제는 도금액의 pH를 조절하는 역할을 하며, 산 또는 염기 화합물이다.

<47> 5) pH 완충제는 도금액의 pH 변동을 억제하는 역할을 하며, 각종 유기산, 약산성의 무기화합물이 그 예이다.

<48> 6) 개량제는 코팅 특성 및 평탄화 특성을 개선시키는 역할을 하며, 일반적인 계면활성제, 결정성장에 방해되는 성분을 흡착할 수 있는 흡착성 물질 등이 그 예이다.

<49> 본 발명의 상기 전해 도금 공정에 사용되는 전해 도금 화합물은 상기의 무전해 도금 화합물의 구성요소 중 환원제 대신에 전기에 의하여 금속염을 환원시키는 방식을 채택하는 것을 제외하고는 그 구성이 같다.

<50> 전해 도금 또는 무전해 도금시 비노광 부위의 불필요한 결정 성장을 방지하기 위하여 비노광 부위를 부동태화(passivation)시킬 수 있다. 부동태화는 금속과는 반응하지 아니하나 비노광 부위의 하부기판 화합물과 반응하여 도금에 의한 결정 성장을 억제하거나

나 비록 결정 성장이 발생하더라도 쉽게 제거될 수 있게 하는 화합물로 처리함으로써 행 한다. 이러한 화합물로는 하부 기재(substrate)가 유리, 고분자 절연막 등 유전체인 경우에는 헥사메틸디실라잔(Hexamethyldisilazane : HMDS), 불소 치환된 유기 실리콘 화합물 등이 이용될 수 있다.

<51> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시 예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 이에 의하여 본 발명의 보호범위가 제한되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

<52> 제조예 1: $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Pr})_n(\text{NO}_3)$ 혼합물($n= 1, 2, 3$ 및 4)의 합성

<53> 질소 분위기 하에서 AgNO_3 3.4g (20.0 mmol)을 15mL의 아세토니트릴(CH_3CN)에 녹인 50mL의 둑근 슈랭크(Schlenk) 플라스크에, 프로필아민(propylamine) 1.2g (20.3 mmol)을 실린지(syringe)를 사용하여 방울방울 첨가하였다. 상온에서 약 1 시간동안 교반하면서 반응시킨 후, 0.2 μm 멤브레인 필터(membrane filter)를 사용하여 여과한 후, 빛을 차단하고 감압하에서 3~4시간에 걸쳐 용매를 모두 제거하였더니 무색 오일의 상기 목적 물질이 수득되었다. 그 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<54> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \text{ppm})$: 2.68 (t, 2H, N- CH_2), 1.49 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.90 (t, 3H, CH_2CH_3)

<55> <배선 형성 및 무전해 도금>

<56> 실시예 1 :

<57> 상기 제조예 1에서 합성한 화합물을 아세토니트릴 용매에 녹여 유리 기판에 스판코팅한 후, 이를 오리엘사 200W 제품의 넓은 영역의 자외선(broadband UV) 광원에 마스크를 통하여 노출시켜 패턴을 형성시킨 다음, 아세토니트릴 용매를 사용하여 현상하였다. 얻어진 패턴은 히드라진 0.1몰%의 알코올 용액에 30초 정도 침적하여 환원시켰다. 얻어진 금속 배선은 가시광원의 광투과도 및 전기 저항이 높았다.

<58> 이와 같이 얻어진 금속 배선을 하기 표 1의 조성을 갖는 은용액과 환원액을 동일 부피로 혼합하여 만든 무전해 도금액에 침적하여 금속 배선의 결정을 성장시켰다. 그 결과, 기존의 Al 반사막보다 10% 정도 반사율이 높은 고반사율의 반사막 패턴을 얻었다.

<59> 【표 1】

은 용액	환원액
질산은 3.5g 암모니아 수 적량(침전을 용해하는 정도) 증류수 60ml NaOH 2.5g / 60ml H ₂ O	포도당 45g 주석산 4g 에탄올 100ml 물 1l

<60> 실시예 2 :

<61> 시스-디클로로비스(트리페닐포스핀)플라티늄(II)(Cis-dichlorobis(triphenyl phosphine)platinum(II))을 열증착(thermal evaporation) 방식에 의해 LCD 유리 기판 표면에 코팅하였다. 이를 마스크를 통하여 자외선을 노광하여 패턴을 형성시킨 후 아세톤을 사용하여 현상하였다. 얻어진 패턴은 히드라진 0.1몰%의 알코올 용액에 30초 정도 침적하여 환원시켰다. 얻어진 금속 배선은 가시광원의 광투과도 및 전기저항이 높았다. 무

전해 도금을 상기 실시예 1과 같은 방식으로 행하여 기존의 Al 반사막보다 10% 정도 반사율이 높은 고반사율의 반사막 패턴을 얻었다.

<62> 실시예 3 :

<63> 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)를 이소프로판올(isopropanol) 용액에 5wt%의 농도가 되도록 녹인 후, 모세관(capillary) 형태의 미세 패턴(micropattern)이 형성되어 있는 폴리(디메틸 실록산)(poly(dimethyl siloxane) : PDMS) 기재(substrate)에 모세관 주입시켰다. 패턴을 형성한 후, 150°C로 가열하여 유기 배위 화합물을 휘발시켜 금속화합물을 얻었다. 얻어진 패턴은 히드라진 0.1몰%의 알코올 용액에 30초 정도 침적하여 환원시켰다. 얻어진 금속 배선은 가시광원의 광튜파도 및 전기저항이 높았다. 무전해 도금을 상기 실시예 1과 같은 방식으로 행하여 기존의 Al 반사막보다 10% 정도 반사율이 높은 고반사율의 반사막 패턴을 얻었다.

【발명의 효과】

<64> 본 발명은 화학기상 증착법, 스퍼터링 방법과 같은 기존의 물리적 증착 방법이 아닌 간단한 코팅 방법을 사용하여 유기금속 화합물 박막을 형성한 후, 감광성 수지를 사용하지 아니하고 노광시킨 후, 현상하고, 환원제로 처리한 후, 도금하여 빠른 시간 내에 효율적으로 고반사율의 금속 산화물 패턴을 얻는 방법을 제공할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

유기 금속 화합물을 광반응에 의하거나 열에너지에 의하여 미세 패턴으로 형성한 후, 이를 결정성장용 핵(nuclei)으로 사용하여 전해 도금 또는 무전해 도금에 의해 결정을 성장시켜 고반사율의 반사막 패턴을 제조하는 방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물을 광반응에 의하여 미세 패턴으로 형성하는 단계가 (a) 유기금속 화합물을 기판 위에 코팅하여 박막을 형성하는 단계; (b) 마스크를 통하여 광에 노출시켜 노광 부위의 상기 유기금속 화합물을 분해시켜 노광부와 비노광부의 용해도 차이를 유발시킨 후, 현상하여 상기 비노광부의 유기금속 화합물 박막을 제거하는 단계; 및 (c) 상기 노광부를 환원 또는 산화 처리하여 금속 패턴으로 형성하거나 금속산화물 패턴으로 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고반사율 반사막 패턴의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물을 열에너지에 의하여 미세 패턴으로 형성하는 방법이 상기 유기 금속 화합물을 용매에 녹인 후, 소프트 리소그라피(soft lithography) 또는 잉크젯 프린팅(Ink Jet Printing)을 사용하여 미세 패턴으로 형성한 다음, 가열하여 유기 금속 화합물을 분해시켜 미세 패턴으로 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고반사율 반사막 패턴의 제조방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어, 상기 소프트 리소그라피(soft lithography)가 마이크로컨택트 프린팅, 마이크로몰딩 인 케필러리 (microcontact printing, micromolding in capillaries)인 것을 특징으로 하는 고반사율 반사막 패턴의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어, 상기 유기 금속 화합물이 은(Ag)화합물인 것을 특징으로 하는 고반사율 반사막 패턴의 제조방법.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 5항 중 어느 하나의 항에 의해 형성된 고반사율 반사막 패턴을 갖는 반사형 및 반투과형의 액정 표시소자.

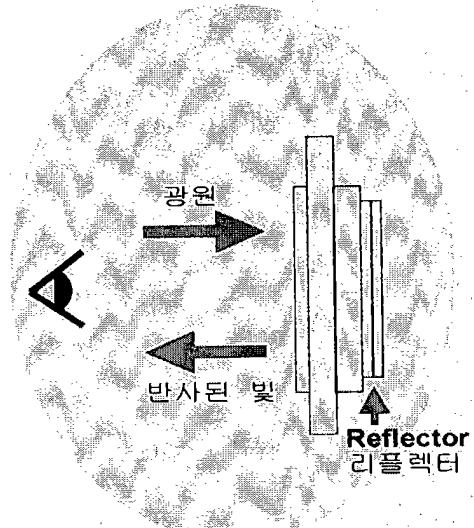
1020020035988

출력 일자: 2003/6/11

【도면】

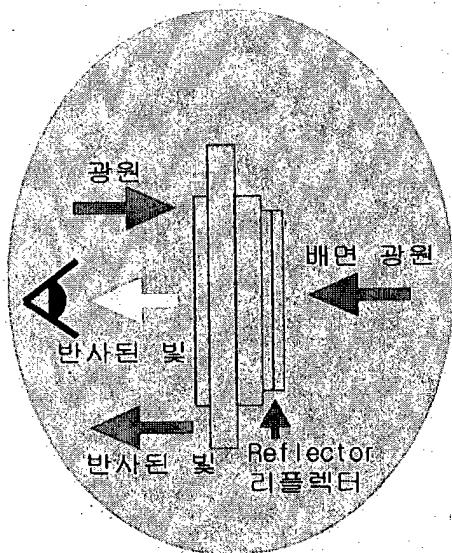
【도 1a】

반사형
액정 표시 소자

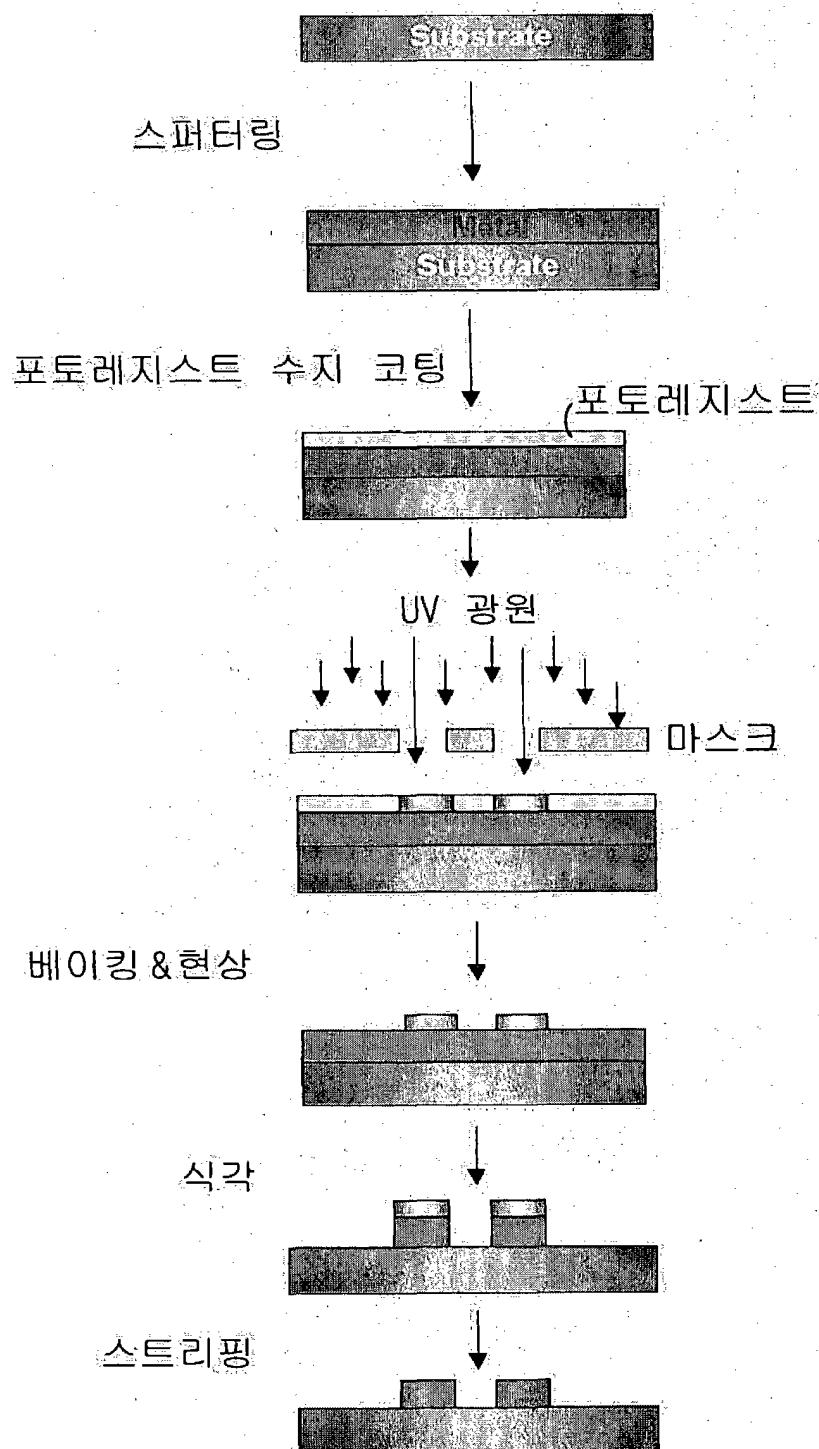


【도 1b】

반투과형
액정 표시 소자



【도 2】



【도 3】

